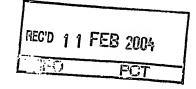
Recid PCT/PTO 27 APR 2005

### BUNDE REPUBLIK DEUTS HLAND

EP03/12768

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 53 583.3

Anmeldetag:

15. November 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Fungizide Mischungen

IPC:

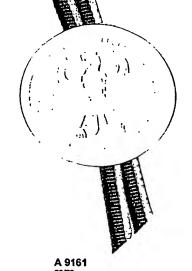
A 01 N 43/90

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. November 2003 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident Im Auftrag

SCOOL

Schmidt C.



#### Patentansprüche:

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend
- 5 A) Triazolopyrimidine der Formel I,

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R  $C_4-C_5$ -Alkylen oder  $C_4-C_5$ -Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen,  $CH_3$  oder  $CF_3$  tragen kann;
- R1 Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;
- 20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und
  - B) Carbamate der Formel II,

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei in Formel I R für eine 3-Methylpentylenkette steht.
- 40

35

30

10

3. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Triazolopyrimidin der Formel I die Verbindung I-4.

10

5

4. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei das Carbamat II der Formel IIa,

15

in der R für Fluor, Chlor oder Methyl steht, entspricht.

5. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Triazolopyrimidine I zu den Carbamaten der Formel II 20:1 bis 1:20 beträgt.

25

- 6. Fungizide Mittel, enthaltend die fungiziden Mischungen gemäß der Ansprüche 1 bis 5 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
- 30 7. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Triazolopyrimidinen der Formel I gemäß der Ansprüche 1 bis 3 und Carbamaten der Formel II gemäß der Ansprüche 1 und 4 oder den Mitteln gemäß Anspruch 6 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolopyrimidine der Formel I gemäß Anspruch 1 und Carbamaten der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Triazolopyrimidine der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

10. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) Triazolopyrimidine der Formel I,

10

15

20

25

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R C4-C5-Alkylen oder C4-C5-Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH3 oder CF3 tragen kann;

R1 Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

 $R^2, R^3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

B) Carbamate der Formel II,

30

35

in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von 40 Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung 45 gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 550 113; WO 98/46607; WO 99/48893).

2

Mischungen von Triazolopyrimidinen der Formel I mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

Ebenfalls bekannt sind die Carbamate der Formel II, ihre Herstel-5 lung und ihre Wirkung gegen Schadpilze (WO 93/15046 und WO 96/01256).

Mischungen der Carbamate der Formel II mit anderen Wirkstoffen sind ebenfalls bekannt (WO 97/40684, WO 97/40673, WO 97/40676).

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere besonders wirksame Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

15 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistizen sche Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind 30 daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten und falschen Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

Verbindungen der Formel I mit chiralen Substituenten können in 35 Form ihrer Racemate eingesetzt werden.

 $C_4-C_5-Alkylen$  steht für eine unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 Kohlenstoffatomen.  $C_4-C_5-Alkenylen$  steht für eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung an beliebiger Stelle.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentylenkette bedeutet, die einen oder zwei gleiche oder verschiedene Substituenten aus Halogen, Methyl oder Trifluorme-45 thyl tragen können, insbesondere einen Substituenten tragen.



Weiterhin sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentenylenkette bedeutet, die eine Methylgruppe oder ein Halogenatom tragen kann.

5 Daneben sind auch Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R eine Butylenkette bedeutet, die durch eine Methylgruppe substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene, in de-10 nen R eine 3-Methylpentylenkette bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Fromel I, in der:

R1 Fluor oder Methyl;

35

- R<sup>2</sup> Wasserstoff, Fluor, Methyl oder Methoxy; und
- 15 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, in der die Kombination der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für folgende Bedeutungen steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2-Fluor-4-Methyl, 2-Methyl-4-fluor, 2,4-Difluor, und

20 2,6-Difluor, 2-Fluor-4-Methyl, 2-Methyl-4-fluor, 2,4-Difluor und 2,6-Difluor-4-methyl.

Daneben sind Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in der die Gruppen R1 und R2 nicht Methyl bedeuten, insbesondere 25 jene, in der die Kombination der Substituenten R1, R2 und R3 für eine der folgenden Bedeutungen steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor und 2,4-Difluor.

Insbesondere sind Verbindung der Formel I besonders bevorzugt, in 30 denen die Substituenten die in der folgenden Tabelle gegebenen Bedeutungen haben:

	Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
40	I-1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F	F
	I-2	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F.	F	F
45	I-3	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-4	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-5	-CHFCH2CH2CH2-	. F	F	F
	I-6	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F ·	F	F

		4			
	Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
5	I-8	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-9	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-11	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-12	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F	F
10	I-13	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	F
	I-14	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	F
	I-15	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	F
	I-16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	F
	I-17	-CH2CH(CF3)(CH2)3-	F	F	F
	I-18	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
15	I-19	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-20	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-21	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-22	-CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
20	I-23	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-24	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-25	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F -
	I-26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
25	I-27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-29	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	ОСН3	F
	·I-30	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
30	I-31	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
30	I-32	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	ОСН3	F
	I-33	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>	F
	I-34	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	Н	Cl
	I-35	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
35	I-36	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	Н	Cl
	I-37	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
40	I-38	-CHFCH2CH2CH2-	F	H	Cl
	I-39	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	Н	Cl
	I-40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	H	Cl
	I-41	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
	I-42	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
ſ	I-43	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
45	I-44	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	. F	H	Cl
	I-45	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
Ĺ	I-46	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	Н	Cl
				<del></del>	<u></u>

	Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
5	I-47	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
	I-48	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	Н	Cl
	I-49	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	Н	Cl
	I-50	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F	H
	I-51	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	F	Н
10	I-52	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	Н
	I~53	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	Н
	I-54	-CHFCH2CH2CH2-	F	F	Н
	I <b>~</b> 55	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	н
15	I <b>-</b> 56	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	F	Н
	I-57	$-CH_2CH=CH(CH_2)_2-$	F	F	Н
	I-58	-(CH2)2CH(CH3)(CH2)2-	F	F	H
	I-59	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
20	I-60	-(CH2)2CHCl(CH2)2-	F	F	н
	I-61	-CH2CH(CH3)(CH2)3-	F	F	Н
	I-62	-CH <sub>2</sub> CHF (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H
	I-63	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H .
	I-64	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	Н _
	I-65	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H

25 Besonders bevorzugt sind Mischungen, die die Verbindung I-4 als Triazolopyrimidin-Komponente enthalten.

Die Formel II repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle 30 entspricht:

	Nr.	X <sub>n</sub>
40	II-1	2-F
	II-2	3-F
	II-3	4-F
	II-4	2-Cl
45	II-5 ·	3-C1
	II-6	4-Cl
	II-7	2-Br .
	II-8	3-Br

		6
	Nr.	X <sub>n</sub>
5	II-9	4-Br
	II-10	2-CH <sub>3</sub>
	II-11	3-CH <sub>3</sub>
	II-12	4-CH <sub>3</sub>
	II-13 .	2-CF <sub>3</sub>
10	II-14	3-CF <sub>3</sub>
	II-15	4-CF <sub>3</sub>
	II-16	2,4-F <sub>2</sub>
	II-17	2,4-Cl <sub>2</sub>
	II-18	3,4-Cl <sub>2</sub>
	II <b>-</b> 19	2-C1, 4-CH <sub>3</sub>
	II-20	3-C1, 4-CH <sub>3</sub>

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X für Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht. Besonders bevorzugt werden die Verbindungen II-3, II-6, II-12 und II-17, insbesondere 20 II-6.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X Fluor, Chlor ode Methyl bedeutet und in para-Stellung steht; diese Verbindungen werden durch die Formel IIa beschrieben:

30

Besonders bevorzugt sind die Mischungen der Verbindungen I-4 und II-6.

- Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.
- Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Koh
  15 lensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure,
  Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Milchsäure,
  Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure,

Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure oder 2-Acetoxybenzoesäure.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der 5 ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-15 tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an 35 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthospo-rium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara

8

Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, 5 beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Aus-10 wirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

25 Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an 30 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen 35 I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- 40 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln,
- 45 Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in

Betracht.

25

30

jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, 5 z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,

10 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der
Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,

20 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

35 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,

40 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, 45 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe

werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der 5 entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

10

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

#### Anwendungsbeispiel

15

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion 20 in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen 25 Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (<u>W</u>) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

30

 $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

- 35 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
- 40 Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:  $E = x + y - x \cdot y/100$ 

45

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
  - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Beispiel 1 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch 10 Plasmopara viticola

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde 15 aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 70 % Cyclohexanon, 20 % Benetzungsmittel und 10 % Emulgiermittel. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von Plasmopara viticola inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48

20 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 240 C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 300 C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur

Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß 25 der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermit-

30

telt.

35

Zusammenfassung

5

Fungizide Mischungen, enthaltend

A) Triazolopyrimidine der Formel I,

llschaft

10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R Alkylen oder Alkenylen, welches gemäß der Beschreibung substituiert sein kann;  $R^1$  Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;  $R^2$ ,  $R^3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

20

B) Carbamate der Formel II,

25

30

in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen, Alkyl und Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und der 35 Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.